

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-309962

(43)公開日 平成7年(1995)11月28日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 8 J 5/18             | C E S |         |     |        |
| B 2 9 C 55/12            |       | 7639-4F |     |        |
| 61/06                    |       | 7639-4F |     |        |
| B 3 2 B 27/32            | 1 0 3 | 8115-4F |     |        |
| C 0 8 L 23/08            | L C D |         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数24 F D (全 24 頁) 最終頁に続く

|             |                 |         |   |
|-------------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号    | 特願平6-181930     | (71)出願人 | 391022441<br>ビスケイス・コーポレーション<br>BISKASE CORPORATION<br>アメリカ合衆国60638イリノイ州シカゴ、<br>ウェスト・シクスティフィフス・ストリー<br>ト6855 |
| (22)出願日     | 平成6年(1994)7月12日 | (72)発明者 | ボール・ニック・ジョージロス<br>アメリカ合衆国60304イリノイ州オークパ<br>ーク、サウス・カーペンター・アベニュー<br>616                                       |
| (31)優先権主張番号 | 0 8 9 9 1 4     | (74)代理人 | 弁理士 倉内 基弘 (外1名)   |
| (32)優先日     | 1993年7月12日      |         |   |
| (33)優先権主張国  | 米国 (US)         |         |   |
| (31)優先権主張番号 | 1 6 3 0 1 6     |         |   |
| (32)優先日     | 1993年12月8日      |         |   |
| (33)優先権主張国  | 米国 (US)         |         |   |

(54)【発明の名称】 狭い分子量分布のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体を含有する耐破壊性熱収縮性フィルム

(57)【要約】

【目的】 食品包装用袋の製作に使用するのに好適な熱収縮性で耐破壊性の二軸延伸熱可塑性フィルムを提供する。

【構成】 本発明のフィルムは、エチレンと4～8個の炭素原子を含有するそれより高級の $\alpha$ -オレフィンとの線状共重合体であって、約0.88～約0.905 g/cm<sup>3</sup>の密度、約1.5 g/10分を越えないメルトインデックス、約3よりも低い分子量分布比Mw/Mn、約102℃よりも低い融点及び約850 kg/cm<sup>2</sup>よりも低いヤングモジュラスを有するものであるポリエチレンを含み、しかも機械方向及び横方向のうちの少なくとも1つにおいて約90℃の温度で少なくとも約45%収縮する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 食品包装用袋の製作に使用するのに好適な熱収縮性で耐破壊性の二軸延伸熱可塑性フィルムにおいて、エチレンと4～8個の炭素原子を含有するそれより高級の $\alpha$ -オレフィンとの線状共重合体であって、約0.88～約0.905 g/cm<sup>3</sup>の密度、約1.5 g/10分を越えないメルトインデックス、約3よりも低い分子量分布比Mw/Mn、約102℃よりも低い融点及び約850 kg/cm<sup>3</sup>よりも低いヤングモジュラスを有するものであるポリエチレンを含み、しかも機械方向及び横方向のうちの少なくとも1つにおいて約90℃の温度で少なくとも約45%収縮することからなる二軸延伸熱可塑性フィルム。

【請求項2】 フィルムが単層である請求項1記載のフィルム。

【請求項3】 フィルムが多層であり、そしてエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体がフィルムの少なくとも1つの層を構成する請求項1記載のフィルム。

【請求項4】 フィルムが多層であり、その1つの層がコアとしての酸素バリアー物質であり、その各側に少なくとも1つの他の層があり、そしてエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が該他の層のうちの少なくとも1つを構成する請求項1記載のフィルム。

【請求項5】 酸素バリアーコア層が塩化ビニリデンの共重合体である請求項4記載のフィルム。

【請求項6】 酸素バリアーコア層が塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体である請求項5記載のフィルム。

【請求項7】 酸素バリアーコア層が塩化ビニリデン-アクリル酸メチル共重合体である請求項5記載のフィルム。

【請求項8】 酸素バリアーコア層が、加水分解したエチレン-酢酸ビニル共重合体である請求項4記載のフィルム。

【請求項9】 エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が少なくとも1種の他の熱可塑性重合体と混合される請求項1記載のフィルム。

【請求項10】 他の熱可塑性重合体がもう1つのエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体である請求項1記載のフィルム。

【請求項11】 もう1つのエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、メタロセン単一位触媒系によって製造されたものである請求項10記載のフィルム。

【請求項12】 もう1つのエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、エチレンと4～8個の炭素原子を含有するそれより高級の $\alpha$ -オレフィンとの線状共重合体であって、約0.88～約0.905 g/cm<sup>3</sup>の密度、約1.5 g/10分を越えないメルトインデックス、約3よりも低い分子量分布比Mw/Mn、約100℃よりも低い融点及び約850 kg/cm<sup>3</sup>よりも低いヤングモジュラスを有するものである請求項11記載のフィルム。

ム。

【請求項13】 他の熱可塑性重合体がエチレン/酢酸ビニル共重合体である請求項9記載のフィルム。

【請求項14】 エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体がもう1つのエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体及びエチレン/酢酸ビニル共重合体と混合される請求項9記載のフィルム。

【請求項15】 エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が約70℃を越えないビカー軟化点を有する請求項1記載のフィルム。

【請求項16】 エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、約0.88 g/cm<sup>3</sup>の密度、約0.5 g/10分のメルトインデックス、約190,000のMw値、約92,600のMn値、約67℃の融点、約400 kg/cm<sup>3</sup>のヤングモジュラス、約11.5 cm kg/ミルの動的破壊値及び約62℃のビカー軟化点を有するブテン共重合体である請求項1記載のフィルム。

【請求項17】 エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、約1.2 g/10分のメルトインデックス、約92,600のMw値、約50,000のMn値、約94℃の融点、約773 kg/cm<sup>3</sup>のヤングモジュラス及び約75～83℃のビカー軟化点を有するブテン-ヘキセン三元共重合体である請求項1記載のフィルム。

【請求項18】 もう1つのエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、約1.2 g/10分のメルトインデックス、約92,000のMw値、約50,000のMn値、約94℃の融点、約773 kg/cm<sup>3</sup>のヤングモジュラス及び約75～83℃のビカー軟化点を有するブテン-ヘキセン三元共重合体である請求項11記載のフィルム。

【請求項19】 架橋されている請求項1記載のフィルム。

【請求項20】 照射によって架橋されている請求項1記載のフィルム。

【請求項21】 機械方向及び横方向の両方において約90℃の温度で少なくとも約55%収縮する請求項1記載のフィルム。

【請求項22】 塩化ビニリデン-アクリル酸メチル共重合体酸素バリアーコア層と、該酸素バリアーコア層の両側にある外層であって、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体約65～75%及びエチレン-酢酸ビニル共重合体約20～30%の混合物からなる外層とを含めて3つの層からなり、しかも機械方向及び横方向の両方において約90℃の温度で少なくとも約55%収縮する請求項16記載のフィルム。

【請求項23】 少なくとも約10 cm kg/ミルの動的破壊強度を有する請求項2記載のフィルム。

【請求項24】 少なくとも約3 cm kg/ミルの動的破壊強度を有する請求項22記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】本発明は、耐破壊性の熱収縮性フィルム、特に、高い耐破壊性、高い二軸熱収縮性及び良好な光学的特性を有するフィルムに関する。かかるフィルムは、高い分子量を有するがしかし比較的狭い分子量分布（低い $M_w/M_n$ ）を有するエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体を含有する。

【0002】

【発明の背景】家禽、生赤肉及び加工肉製品のような食品の収縮包装では、強靱で、耐破壊性でしかも軟質の熱収縮性フィルム材料が要求される。最も普通には、これらのフィルムは、食品が入られるところの袋として製作される。次いで、食品を収容した袋は、排気されそしてクリップによるか、又はより一般的には袋の開放口の端部を横切って袋の内面を共に熱シールさせることによって密封される。密封された食品収容袋は、次いで、例えば熱風、赤外照射又は熱湯によって加熱され、しかし収容される食品の外形に対して機械方向（MD）及び横方向（TD）の両方において収縮せしめられる。多くの用途では、熱収縮包装体は、美感的理由又は機能的理由或いは両方の理由で良好な光学的特性を有しなければならない。ある場合には、フィルムは、包装した製品を定期的に検査して連続した包装一体性を確保することができるように低い曇り度を有しなければならない。

【0003】例えば、工業的な家禽収縮包装操作では、ポリエチレン又はエチレン-酢酸ビニル共重合体から形成した単層フィルムが広く使用されてきた。一般には、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）及び高密度ポリエチレン（HDPE）のようなポリエチレンは、比較的高い耐破壊性、高い引張強度しかし比較的低い二軸収縮特性を提供する。他方、エチレン-酢酸ビニル（EVA）共重合体は、比較的高い収縮抵抗性及び限定された引張強度/破壊抵抗性を提供する。ある場合には、これらの望ましい特性のバランスを得るために各種ポリエチレンとEVAとのブレンドが使用されてきたが、しかし限定された成功しか得られなかった。

【0004】単層フィルムは、家禽の包装に好適である。しかしながら、生赤肉や加工肉の包装には、高度の酸素及び水分バリアー保護が必須であり、従って少なくとも1つの内層と1つの外層との間にコア層として酸素バリアーを含む多層フィルムを使用することが通常の方法であった。酸素バリアーとしては、塩化ビニル型（サラン）やアクリル酸メチル型（MAサラン）のような塩化ビニリデン共重合体、加水分解エチレン-酢酸ビニル（EVOH）共重合体及びナイロンが挙げられる。かかる多層フィルムの最内層は、収容された食品と直接接触し、従ってシール層と称される場合が多い。これは、この種の熱収縮性食品包装体をシールする最も普通の方法が、自己付着性内層の口縁を加圧下に一緒に融着させることによるためである。即ち、フィルムインクロージャ

一の向かい合った内面は熱によってシールされる。従って、内層は、インパルスヒートシーラーのような工業的に使用される装置によって与えられる高温範囲にわたってシールする（しかし溶融しない）自己付着性物質より形成されなければならない。内層のために最も一般的に使用される材料は、EVA単独又はそれとポリエチレンのような他の熱可塑性重合体とのブレンドのどちらかである。典型的には、この内層は、多層フィルムの最厚層でもある。例えば、2.5ミル厚フィルムでは、三層フィルムの内層はこの全厚の約60%を占める場合がある。

【0005】酸素バリアー型多層フィルムの外層は、酷使層と称される場合もある。と云うのは、それは、通常の取り扱い間に外部の物品との滑り接触からの摩擦に耐えなければならないのみならず、外部のものが物品との接触からの破壊に対して抵抗しなければならないからである。外層は、通常、ポリエチレン又はEVA或いはそれらの混合物より形成される。典型的には、三層フィルムの外層は全フィルム厚の約20~35%を占め、バリアー層は約10~25%を占め、そして内層は約55~70%を占める。

【0006】また、全身及び半身の生肉片のような食品はとがった縁部又は突出した骨をしばしば有するので、多層フィルムは内部からの破壊に対して良好な抵抗性を有しなければならない。

【0007】従前、EVAは高い二軸熱収縮性を提供するのに対して、引張強度や耐破壊性のようなその強度は、LLDPEの如きポリエチレン（これらは、不幸にして、比較的低い二軸熱収縮性を有する）よりも劣ることが示されていた。これらの制限は、例えばラスチック氏外の米国特許第4863769号に記載されるように極低密度ポリエチレン（以後、VLDPPEと称する）として知られるエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体（“超低密度ポリエチレン”（ULDPE）とも称される）の発見及び熱収縮性フィルムでのその使用によって一部分打破された。この特許によれば、VLDPPEは、非バリアー型家禽収縮包装用の上記単層フィルムにおいて、又は多層酸素バリアー型フィルムの内層及び/又は外層において使用することができる。どちらの態様で使用する时候にも、それは、LLDPEのような他のポリエチレンよりも実質上高い収縮を提供し、しかもEVAよりも高い強度及び耐破壊性を与える。従って、従来型のVLDPPEの使用は、ポリエチレンの高い引張強度/耐破壊性を犠牲にすることなくEVAのものに近い二軸熱収縮特性を達成するのを可能にした。

【0008】従来型のVLDPPEの他に、エラストマー特性を有する他のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が製造されたが、これらの市場で入手可能な物質は以後“従来技術のエチレン/ $\alpha$ -オレフィンブラストマー”と称する。これらのうちの幾つかはVLDPPEと同じ範

囲内の密度を有するが、しかし製造法の差異のために大きく異なる物理的特性を有する。例えば、従来技術のエチレン/ $\alpha$ -オレフィンプラストマー及びVLDPEは、異なる触媒系を使用して製造されるようである。これらの従来技術の物質の製造業者は三井石油化学KKであり、そしてこの製造業者は商品名“Tafmer”の下に従来技術のエチレン-ブテンプラストマー共重合体を製造販売している。これらの物質は、向上した収縮性、可撓性そしてある場合には向上した強度を提供するためにフィルムのような各種用途において他の熱可塑性重合体とのブレンドで使用される。しかしながら、VLDPEとは違って、これらの従来技術のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、純成分形態で単層二軸配向熱収縮性フィルムとして使用するためには脆弱過ぎる。一例として、従来技術の“Tafmer”物質は、一次管状体に押出することができないか、又はたとえこれを達成しても、周知のダブルバブル法によって二軸配向のためにバブルを破壊させずに膨張させることができない。

【0009】従来技術ではEVA、従来技術のVLDPE及び従来技術のエチレン/ $\alpha$ -オレフィンプラストマーのような熱可塑性重合体のブレンドを使用することによって二軸配向フィルム（単層型及び多層型の両方）の熱収縮及び物理的強度特性が向上されたが、これまで得ることができたよりも一層高い熱収縮性及び高い物理的強度特性を持つ二軸延伸フィルムに対する要求が存在している。その上、ある場合には、かかるブレンドは、物理的特性を向上させるがしかしブレンドした樹脂間の不相容性の故に光学的特性に悪影響を及ぼす。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の1つの目的は、EVAで得ることができるよりも高い収縮特性を持つ熱収縮性二軸延伸熱可塑性フィルムを提供することである。

【0011】他の目的は、従来技術のポリエチレンで得ることができるよりも高い引張強度特性を持つ熱収縮性二軸延伸熱可塑性フィルムを提供することである。

【0012】更に他の目的は、従来技術のポリエチレンで得ることができるよりも高い動的破壊抵抗性を持つ熱収縮性二軸延伸熱可塑性フィルムを提供することである。

【0013】なお更に他の目的は、従来技術のEVA又はポリエチレンで得ることができるよりも高い熱収縮性、引張強度及び動的破壊抵抗性を持つ単一のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体より形成した熱収縮性二軸延伸熱可塑性単層フィルムを提供することである。

【0014】なお更に他の目的は、従来技術のEVA-ポリエチレンブレンドで得ることができるよりも高い熱収縮性、引張強度及び動的破壊抵抗性を持ちしかも良好な光学的特性を持つEVA-エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体ブレンドより形成した少なくとも1つの内層又

は外層を有する酸素バリアーコア層型の熱収縮性二軸延伸熱可塑性単層フィルムを提供することである。

【0015】本発明の他の目的及び利益は、以下の記載及び特許請求の範囲から明らかになるであろう。

【0016】

【発明の概要】本発明に従えば、食品包装用袋の製作に使用するのに好適な熱収縮性で耐破壊性の二軸延伸熱可塑性フィルムが提供される。このフィルムは、エチレンと4~8個の炭素原子を含有するそれより高級の $\alpha$ -オレフィンとの線状共重合体であって、約0.88~約0.905 g/cm<sup>3</sup>の密度、約1.5 g/10分を越えないメルトインデックス、約3よりも低い分子量分布比Mw/Mn、約102℃よりも低い融点及び約850 kg/cm<sup>3</sup>よりも低いヤングモジュラスを有するものであるポリエチレンを含み、しかも機械方向及び横方向のうちの少なくとも1つにおいて約90℃の温度で少なくとも約45%収縮することからなる。本明細書における用語「エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体」は、エチレンと4~8個の炭素原子を含有するそれより高級の2種の $\alpha$ -オレフィンとの三元共重合体を包含する。

【0017】このフィルムは上記のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が全組成物を占めるところの単層であってよく、又はそれは他の熱可塑性重合体とブレンドすることもできる。また、このフィルムは、上記の酸素バリアーコア層型のような多層構造体において上記のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体がコア層の片側で少なくとも1つの層の少なくとも一部分を占めるように該多層構造体の一部分であってもよい。

【0018】以下で詳細に説明しそして実施例によって実証されるように、このフィルムは、上記の目的の全部を達成し、そして実際に食品の収縮包装に工業的に使用される従来技術のフィルムに勝る追加的な利益を提供する。

【0019】

【発明の具体的な説明】本発明のフィルムを製造するのに使用されるエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂は、例えば上記のラスチャグ氏外の米国特許第4863769号に概略的に記載されるように慣用のチーグラ-ナッタ不均質触媒系を使用することによって製造することができる。本発明において有用な1つの樹脂である三井石油化学の“Tafmer -0585”は、かかる触媒系によって製造されたと考えられる。

【0020】別法として、同じ一般的種類のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂は、均一な長さを有しそして共単量体が均一に離隔された分子長を一般的に生じる不均質メタロセン単部位触媒系によって製造することができる。もう1つの結果は、狭い分子量分布及び組成である。必要ならば、樹脂の製造業者によれば、一連の異なるメタロセン単部位触媒系による多段重合法は、実質上任意の所望の最終分子量分布を生じることができ

る。本発明の実施において有用なもう1つのエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体であるエクソン・ケミカル・カンパニーの商品名「EXACT Type 3033」(以前は、SLP 0633)も、メタロセン単一位触媒系によって製造されたと考えられる。この一般的な種類の系は、ウエルボン氏の米国特許第5183867号(エクソン社に譲渡)及びギー・エフ・シュミット氏のヨーロッパ特許出願公告416815A2(ダウ・ケミカル・カンパニーに譲渡)に記載されている。

【0021】本発明の実施に有用なエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体はこれまで知られたVLDPE共重合体とは異なるけれども、それらは、上記のラスチック氏の米国特許第4863769号(以下、「ラスチック」の特許と称する)に概略的に記載されるようにVLDPE特性のうちの少なくとも幾つかを有する。ラスチックの特許に従えば、VLDPEは約0.914までの密度を有することができるのに対して、本発明のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は約0.905g/cm<sup>3</sup>までの密度を有する。同様に、ラスチックの特許に従えば、VLDPE物質は約0.86g/cm<sup>3</sup>程の低い密度を有することができるのに対して、本発明のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は約0.88g/cm<sup>3</sup>程の低い密度を有する。これまで知られたVLDPE物質と同様に、本発明に有用なエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、高い強度及び高い熱収縮率を有する単層熱収縮性二軸配向フィルムに押し出しすることができる。ラスチック

グの特許に従えば、このVLDPEの収縮は、少なくとも横方向又は機械方向のどちらかにおいて90℃で少なくとも約30%である。本発明のフィルムは、少なくとも横方向又は機械方向のどちらかにおいて90℃で少なくとも約45%収縮する。その上、以下で例示するように、本発明のフィルムは、これまで知られたVLDPE物質から製造したフィルムよりも高い破壊強度も提供する。

【0022】先に記載したように、本発明に従ったエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体から形成したフィルムは、たとえ両方の種類の樹脂の片方の製造業者である三井石油化学がそれらを同じ商品名「Tafmer」によって表わしているとしても、従来技術のエチレン/ $\alpha$ -オレフィンブラストマーを含有するフィルムとは全く異なり且つそれに非類似のある種の特性を有する。表Aは、代表的な従来技術のエチレン/ $\alpha$ -オレフィンブラストマー及び樹脂形態でのそれらの物性を表に表わしたものである。

【0023】本発明で使用するのに好適なエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、ASTM D-1238の条件Eによって測定してそれらのメルトインデックスが約1.5g/10分を越えないという必要条件において反映されるように比較的高い分子量を有する。

【0024】

【表1】

表 A

従来技術のエチレン/ $\alpha$ -オレフィンプラストマーの物性

| タイプ    | 製造業者 | 特 性                       | 単 位                | 値       |
|--------|------|---------------------------|--------------------|---------|
| A-4085 | 三井   | メルトインデックス<br>(D-1238)     | g/10分<br>(190℃)    | 3.6     |
|        |      | 密 度 (D-1505)              | g/cc               | 0.88    |
|        |      | ビカー軟化点 (D-1525)           | ℃                  | 54      |
|        |      | 破断時の引張強度<br>(515 K 6301)* | kg/cm <sup>2</sup> | 270     |
|        |      | 破断時の伸び(515 K 6301)*       | %                  | 800     |
|        |      | Mw                        | g/mol              | 108,000 |
|        |      | Mn                        | g/mol              | 46,000  |
|        |      | Mw/Mn                     | なし                 | 2.35    |
| A-4090 | 三井   | メルトインデックス<br>(D-1238)     | g/10分<br>(190℃)    | 3.6     |
|        |      | 密 度 (D-1505)              | g/cc               | 0.89    |
|        |      | ビカー軟化点 (D-1525)           | ℃                  | 60      |
|        |      | 破断時の引張強度<br>(515 K 6301)* | kg/cm <sup>2</sup> | 320     |
|        |      | 破断時の伸び(515 K 6301)*       | %                  | 700     |
|        |      | Mw/Mn                     | なし                 | 2.0     |
| A-1085 | 三井   | メルトインデックス<br>(D-1238)     | g/10分<br>(190℃)    | 1.4     |
|        |      | 密 度 (D-1505)              | g/cc               | 0.885   |
|        |      | ビカー軟化点 (D-1525)           | ℃                  | 58      |
|        |      | 破断時の引張強度<br>(515 K 6301)* | kg/cm <sup>2</sup> | 340     |
|        |      | 破断時の伸び(515 K 6301)*       | %                  | 710     |
|        |      | Mw                        | g/mol              | 160,000 |
|        |      | Mn                        | g/mol              | 80,000  |
|        |      | Mw/Mn                     | なし                 | 2.0     |

\* ASTM D-638に類似する日本の試験操作

【0025】従来技術のVLDPEとしては、ダウ・ケミカル・カンパニー及びユニオン・カーバイド・コーポレーションによって製造販売されるものが挙げられるが、表Bは樹脂形態での物性と一緒に記載した表であ

る。

【0026】

【表2】

## 表 B

従来技術のVLDPEの物性

| タイプ                          | 製造業者                                | 特 性               | 単 位   | 値  |
|------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------|--|
| 4001<br>又は<br>UX<br>61520.01 | ダウ<br>(エチレン/オレフィン-1 共重合体)           | メルトインデックス D-1238  | g/10分 | 1.0  |
|                              |                                     | 密 度 D-792         | g/cc  | 0.912  |
|                              |                                     | 引張降伏 D-638        | psi   | 1200   |
|                              |                                     | 極限引張 D-638        | psi   | 3500   |
|                              |                                     | 極限伸び D-638        | %     | 850  |
|                              |                                     | ビカー軟化点 D-1525     | ℃     | 95   |
|                              |                                     | Mw/Mn ASTM D-3593 | なし    | $\frac{5.1}{110,600} / \frac{21,680}{21,680}$  |
| 4003                         | ダウ<br>(エチレン/オレフィン-1 共重合体)           | メルトインデックス D-1238  | g/10分 | 0.8  |
|                              |                                     | 密 度 D-792         | g/cc  | 0.905  |
|                              |                                     | 引張降伏 D-638        | psi   | 950  |
|                              |                                     | 極限引張 D-638        | psi   | 3200   |
|                              |                                     | 極限伸び D-638        | %     | 800  |
|                              |                                     | ビカー軟化点 D-1525     | ℃     | 80   |
|                              |                                     | Mw/Mn ASTM D-3593 | なし    | $\frac{4.9}{125,000} / \frac{25,700}{25,700}$  |
| 1137                         | ユニオン・カーバイド<br>(エチレン/ブテン-1 共重合体)     | メルトインデックス D-1238  | g/10分 | 1.0  |
|                              |                                     | 密 度 D-792         | g/cc  | 0.905  |
|                              |                                     | 引張降伏 D-638        | psi   | 2800   |
|                              |                                     | 極限引張 D-638        | psi   | -  |
|                              |                                     | 極限伸び D-638        | %     | 1720   |
|                              |                                     | ビカー軟化点 D-1525     | ℃     | 80   |
|                              |                                     | Mw/Mn ASTM D-3593 | なし    | $\frac{4.9}{125,000} / \frac{25,700}{25,700}$  |
| 1192                         | ユニオン・カーバイド<br>(エチレン/ブテン/ヘキセン 三元重合体) | メルトインデックス D-1238  | g/10分 | 0.19   |
|                              |                                     | 密 度 D-792         | g/cc  | 0.912  |
|                              |                                     | 引張強度 D-882        | psi   | $\frac{7100}{5000} \text{ MPa}$                |
|                              |                                     | 極限伸び D-882        | %     | $\frac{400}{100} \text{ MPa}$                  |
|                              |                                     | ビカー軟化点 D-1525     | ℃     | low 80's reported by mig.                      |
|                              |                                     | Mw/Mn ASTM D-3593 | なし    | $\frac{12.2}{196,800} / \frac{16,080}{16,080}$ |
|                              |                                     |                   |       |  |

【0027】本発明のフィルムを製造するのに好適なエチレン/α-オレフィン共重合体としては、三井石油化学の「Tafmer A-0585」及びエクソン社の「EXACT 3033」が挙げられる。後者の物質は、以前は製造業者によって「SLP 0633」と称されており、そしてエチレン-ブ

テン-ヘキセン三元重合体である。「Tafmer A-0585」、エチレン-ブテン共重合体及び「EXACT 3033」の物性を表Cに記載する。

【0028】

【表3】

表 C

Tafmer A-0585 の物性

| 特 性                      | 単 位                | 値       |
|--------------------------|--------------------|---------|
| メルトインデックス<br>(D-1238)    | g/10分<br>(190℃)    | 0.5     |
| 密 度<br>(D-1505)          | g/cc               | 0.88    |
| 融 点                      | ℃                  | 67      |
| ビカー軟化点<br>(D-1525)       | ℃                  | 62      |
| 破断時の引張強度<br>(515 K 6301) | kg/cm <sup>2</sup> | 400     |
| 破断時の伸び<br>(515 K 6301)   | %                  | 650     |
| Mw                       | g/モル               | 190,000 |
| Mn                       | g/モル               | 92,600  |
| Mw/Mn                    | なし                 | 約 2     |

Exact 3033 の物性

| 特 性                   | 単 位                | 値                  |
|-----------------------|--------------------|--------------------|
| メルトインデックス<br>(D-1238) | g/10分<br>(190℃)    | 1.2                |
| 密 度<br>(D-1505)       | g/cc               | 0.900*             |
| 融 点                   | ℃                  | 94                 |
| ビカー軟化点<br>(D-1525)    | ℃                  | 75-83℃             |
| 破断時の引張強度<br>(D-882)   | kg/cm <sup>2</sup> | 9800 MD<br>9020 TD |
| Mw                    | g/モル               | 92,000             |
| Mn                    | g/モル               | 50,000             |
| Mw/Mn                 | なし                 | 1.8                |

- \* 製造業者であるエクソン社は、少なくとも0.900の密度を有するそのEXACT型エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体をVLDPEとして特徴づけた。

## 【0029】分子量分布

たいていの市販重合体物質は多分散型である。このことは、それらが様々な鎖長を持つ分子の分布（この分布は数平均によって特徴づけることができる）を有することを意味する。

【0030】エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、所定数の反復単位の各鎖長の重量に存在するかかる鎖長の数を掛けそして鎖の総重量で割ることによって決定されるそれらの重量平均分子量（Mw）によって一部分特徴づけることができる。Mwは、鎖長が長い程、即ち、分子が大きい程敏感である。また、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、存在する各鎖長の重合体分子の総数を存在する鎖の総数によって割ることから誘導される数平均分子量（Mn）によって一部分特徴づけることもできる。Mnは、鎖長が短い程、即ち、分子が小さい程特に敏感である。Mw及びMnが両方とも知られているときには、それらは、共重合体の分子量分布の形状、即ち、縦座標として分子量間隔における重合体鎖の数及び横座

標として分子量を特徴づけるのに使用することができ

る。定性的には、高いMw/Mnは広い分子量分布を表わすのに対して、低いMw/Mnは狭い分子量分布を表わす。Mw/Mnはいくつかの異なる技術によって測定することができるが、本発明で使用するときにはASTM D-3593-80に記載されたゲル透過クロマトグラフィー（“GPC”）が使用される。

【0031】一般には、比較的狭いMw/Mn分布（及び低い比率）は、物性のはっきりした制御及び優秀な光学的特性即ち比較的高い光沢及び低い曇り度を可能にする。しかしながら、比較的低いMw/Mn比の従来技術の重合体も加工するのが困難である。特に、本件出願人に知られた特定の従来技術のエチレン/ $\alpha$ -オレフィンプラストマーは、比較的狭い分子量分布及び約3よりも低いMw/Mn値によって特徴づけられる。それらは、溶融押出によってフィルムに加工するのが比較的困難である。本件出願人は、上記の「Tafmer A-1085」及び「Tafmer A-4085」のようなこれらの物質からは二軸配



向熱収縮性フィルムを製造することができなかった。

【0032】これとは対照的に、本発明の実施に有用なエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は3よりも小さい比較的低い $M_w/M_n$ 値を有し、しかもそれらは純成分二軸配向熱収縮性フィルムを製造するのに使用することができる。

【0033】一般には、工業的量で入手できる公知のVLDPE共重合体は、従来技術のエチレン/ $\alpha$ -オレフィンプラストマーよりも実質上広い分子量分布及び高い $M_w/M_n$ 値（即ち、約3よりも上）を有する。公知のVLDPE共重合体は、それ自体で、高い衝撃強度、引張\*

表 D

分子量分布

| 化合物の種類及び製造業者                                  | $M_w/M_n^{**}$           |
|---|--------------------------|
| ユニオン・カーバイド 1085 VLDPE<br>(0.885 密度、0.8 MI)    | 3.6<br>(118,000/33,000)  |
| ユニオン・カーバイド 1137 VLDPE<br>(0.900 密度、1.0 MI)    | 4.9<br>(125,000/25,700)  |
| ユニオン・カーバイド 1192 VLDPE<br>(0.912 密度、0.19 MI)   | 12.2<br>(196,900/16,080) |
| ユニオン・カーバイド 1096-2 VLDPE<br>(0.912 密度、0.38 MI) | 7.2<br>(137,000/19,110)  |
| ダウ 4001 VLDPE<br>(0.912 密度、1.0 MI)            | 5.1<br>(110,600/21,680)  |
| 三井 0.896 密度 VLDPE                             | 4.0*                     |
| 三井 0.907 密度 VLDPE                             | 3.2*                     |
| 三井Tafmer A-4090 プラストマー                        | 2.0*                     |
| 三井Tafmer A-4085 プラストマー                        | 2.35<br>(108,000/46,000) |
| 三井Tafmer A-1085 プラストマー                        | 2.00<br>(160,000/80,000) |
| 三井 Tafmer A-0585<br>エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体 | 2.05<br>(190,000/92,600) |
| エクソン Exact 3033<br>エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体  | 1.84<br>(92,000/50,000)  |

\* 上記の "Proceedings of Future-Pak '91" において製造業者が報告。  
 $M_w/M_n$ の測定操作は確認されてない。

\*\*  $M_w$ 及び $M_n$ 値はg/モル単位。

#### 【0035】メルトインデックス

メルトインデックス(MI)は、熔融樹脂がダイを通る際の押出速度の尺度でありそしてその材料の分子量及び熔融強度を反映するものである。即ち、比較的低いMI値は、高分子量-高熔融強度の樹脂を表わす。本発明の目的に対しては、本発明のフィルムを形成する際に使用するのに好適なエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、

\*強度、耐摩耗性及び良好な加工性を有していた。例えば、これらのVLDPEは、それ自体で、一次管状体に熔融押出しそして熱収縮性管状体に配向させることができる。市場で入手可能である代表的なエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子量分布の絶対値及び $M_w/M_n$ 値を次の表Dに記載する。特に記していなければ、これらの値はASTM D-3593-80のGPC操作によって測定された。

【0034】

【表4】

ASTM D-1238の条件E(2.16kg重量)によって190°Cで測定したときに約1.5を越えないメルトインデックス値を有する。次の表E(メルトインデックス)から明らかであるように、このことは、メルトインデックスの面から、これらの好適なエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体(エクソン社の「EXACT 3033」及び三井石油化学の「Tafmer A-0585」)は、公知のVLD

DPE物質に対して従来技術のプラストマーよりも類似 \*【0036】  
 していることを意味する。 \* 【表5】

表 E

メルトインデックス

| 化合物の種類及び製造業者            | MI (g/10 分 ASTM<br>D-1238 条件 E) |
|-------------------------|---------------------------------|
| ユニオン・カーバイド 1085 VLDPE   | 0.8                             |
| ユニオン・カーバイド 1137 VLDPE   | 1.0                             |
| ユニオン・カーバイド 1192 VLDPE   | 0.19                            |
| ユニオン・カーバイド 1096-2 VLDPE | 0.38                            |
| ダウ 4001 VLDPE           | 1.0                             |
| ダウ XU61520.01 VLDPE     | 1.0                             |
| 三井 Tafmer A-4085 プラストマー | 3.6                             |
| 三井 Tafmer A-4090 プラストマー | 3.6                             |
| 三井 Tafmer A-1085 プラストマー | 1.4                             |
| エクソン Exact 3027         | 3.5                             |
| エクソン Exact 3033         | 1.2                             |
| 三井Tafmer A-0585         | 0.5                             |

## 【0037】融点

公知のVLDPE物質と従来技術のエチレン/ $\alpha$ -オレフィンプラストマーの間には融点の実質的な差異がある。一般には、後者は約90℃よりも低い融点を有するのに対して、従来技術のVLDPE物質は約90℃よりも高い融点を有する。上記のEVA(10%酢酸ビニル含量)は、97℃の融点を有する。本発明において使用するのに好適な1つのエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合

体(「Tafmer A-0585」)は、約67℃の比較的低い融点を有する。もう1つの好適なエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体(「EXACT 3033」)は、約94℃の高い融点を有する。様々なエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体及びEVAの融点を表Fに要約する。

## 【0038】

【表6】

表 F  
融 点 (°C)

| 化合物の種類及び製造業者                                  | MP (°C)             |
|---|---------------------|
| ユニオン・カーバイド 6833 EVA                           | 97                  |
| ユニオン・カーバイド 1137 VLDPE                         | 117                 |
| ユニオン・カーバイド 1085 VLDPE                         | 117                 |
| ユニオン・カーバイド 1063 VLDPE                         | 124                 |
| ユニオン・カーバイド 1064 VLDPE                         | 125                 |
| ユニオン・カーバイド 1092 VLDPE                         | 121                 |
| ダウ Attane 4001 VLDPE                          | 121                 |
| ダウ Attane 4003 VLDPE                          | 107/124<br>(2つのピーク) |
| 三井Tafmer A-4085 プラストマー                        | 71                  |
| 三井Tafmer A-4090 プラストマー                        | 85                  |
| 三井Tafmer A-1085 プラストマー                        | 71                  |
| 三井 Tafmer A-0585<br>エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体 | 67                  |
| エクソン Exact 3033<br>エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体  | 94                  |

【0039】本発明のフィルムにおいて一次熱可塑性重合体として使用するのに好適なエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、約102°Cよりも低い融点を有する。それよりも高い融点の重合体は、本発明のフィルムに特有の極端に高い収縮率を提供しない。

#### 【0040】ビカー軟化点

ユニオン・カーバイド社のタイプ1085物質を除いて、公知のVLDPE物質は、従来技術のプラストマー型エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体よりも可撓性が低く且つ侵入に対して硬質になる傾向を有する。後者の方が可撓性で且つ軟質である。これに関して、本発明の実施に有用な少なくとも1種のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体（三井石油化学の「Tafmer A-0585」）は、たいていの従来技術のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体プラストマーに対して公知のVLDPE物質よりも類似

している。しかしながら、もう1つの好ましいエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体（エクソン社の「EXACT 3033」）は、従来技術のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体プラストマーよりも公知のVLDPE物質に類似している。これは、ASTM 1525に従って測定したときに各物質のビカー軟化点を比較することによって例示される。この操作によれば、ビカー軟化点は、所定の均一昇温速度を使用して円形の断面1mm<sup>2</sup>の平先針が規定された荷重の下で熱可塑性試験片に1mmの深さまで侵入したときの温度である。種々のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体のビカー軟化点が樹脂の製造業者によって報告されているが、これを次の表Gに要約する。

【0041】

【表7】

表 G  
ビカー軟化点

| 化合物の種類及び製造業者                                  | VPS (°C) 、ASTM-1525 |
|---|---------------------|
| ユニオン・カーバイド 1085 VLDPE                         | 45                  |
| ユニオン・カーバイド 1137 VLDPE                         | 80                  |
| ユニオン・カーバイド 1063 VLDPE                         | 93                  |
| ユニオン・カーバイド 1064 VLDPE                         | 90                  |
| ユニオン・カーバイド 1569 VLDPE                         | 94                  |
| ダウ Attane 4001 VLDPE                          | 95                  |
| ダウ Attane 4003 VLDPE                          | 80                  |
| ダウ Attane 4004 VLDPE                          | 92                  |
| 三井 Tafmer A-1085 プラストマー                       | 58                  |
| 三井 Tafmer A-4085 プラストマー                       | 54                  |
| 三井 Tafmer A-4090 プラストマー                       | 65                  |
| 三井 Tafmer A-20090 プラストマー                      | 60                  |
| 三井 Tafmer A-0585<br>エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体 | 62                  |
| エクソン Exact 3033<br>エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体  | 75-83               |

#### 【0042】引張特性

本発明の実施に有用なエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体の特性のうちの1つは、破壊せずに引張応力を吸収することができることである。特に、密度は約0.88～約0.905 g/cm<sup>3</sup>の間であるべきであるので、応力は、共重合体の比較的高い $\alpha$ -オレフィン共単量体含量中に存在する多数の短鎖分岐に吸収される。他方、それよりも小さい密度の樹脂は、余りにゴム状過ぎて二軸延伸フィルムに加工することができない。

【0043】好適なエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体を特徴づけるためのもう1つの重要な特性は、引張変形を受ける重合体に関連しそして時には弾性率とも称されるそのヤングモジュラスである。これは、物質の比例限度内における引張応力と引張歪との比率である。特に記していなければ、それは、引張応力をかけたときに重合体が示す剛性即ち引張変形に対するその抵抗性の尺度である。剛性物質は高い値を有するのに対して、低いし

中程度の値はより高い弾性及び可撓性を示す。本発明の目的に対しては、好適なエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、約850 kg/cm<sup>2</sup>よりも低いヤングモジュラスを有する。これらの物質は、従来技術のエチレン/ $\alpha$ -オレフィンプラストマーと同様に、投射物によって付与されるエネルギー（これは高い動的破壊値をもたらす）の多くを吸収することができる。また、それらの弾性は、それらを高い程度に二軸延伸させる（これは、フィルムに高い収縮をもたらす）のを可能にする。エチレン/ $\alpha$ -オレフィンプラストマーの製造業者である三井石油化学の「Tafmer A-0585」及び公知のVLDPE物質は、表Hに要約されるようなヤングモジュラス値を有する。また、表Hには、エクソン社の「EXACT 3033」のヤングモジュラス値も記載されている。

【0044】

【表8】

表 H  
ヤングモジュラス

| 物 質               | Kg/cm <sup>2</sup> |
|-------------------|--------------------|
| Tafmer A-0585     | 400                |
| Tafmer A-4085*    | 400                |
| Tafmer A-20090*   | 600                |
| VLDPE (0.896密度)** | 800                |
| VLDPE (0.907密度)** | 1820               |
| Exact 3033***     | 773                |

\* 三井石油化学KKの公報 "Tafmer"、第12頁

\*\* "Proceedings of Future-Pak '91"、第314頁

\*\*\* エクソン社によって供給

【0045】表Hから、「Tafmer A-0585」(従来技術のTafmerタイプのエチレン/ $\alpha$ -オレフィンプラストマーと同様に)は、余りにも脆弱過ぎて単層二軸延伸熱収縮性フィルムを形成することができないと予測されよう。商業的に受け入れ可能な引張強度特性及び極めて低い耐破壊性を有するかかるフィルムを製造することが「Tafmer A-0585」でなし得たことは実に全く驚くべきことであった。「EXACT 3033」は、「Tafmer A-0585」よりも実質上高いヤングモジュラス値を有するようである。

#### 【0046】収縮率

本発明の二軸延伸フィルムは“熱収縮性”であり、そして本明細書で使用するときにはこれは、フィルムが機械方向及び横方向のうちの少なくとも1つにおいて90℃で少なくとも50%の無拘束収縮率を有することを意味する。収縮値は、延伸フィルムの無拘束収縮率を90℃で5秒間測定することによって得られる。試験しようとする延伸フィルムの所定の試料から4つの試験片を切り取る。試験片を機械方向において10cmにそして横方向において10cmに切断する。各試験片を90℃の水浴中に5秒間完全に浸漬させる。収縮した試験片の両端間の距離を測定する。収縮した試験片で測定された距離と元の10cmとの差に10を掛けて試験片の収縮率%を得る。4つの試験片の収縮率を平均して所定のフィルム試料のMD収縮値を得、そして4つの試験片の収縮率を平均して所定のフィルム試料のTD収縮値を得る。

【0047】本発明のフィルムは、一般には、乾燥樹脂から製造される。これらは、押出機で熔融されそしてダイを通して一次フィルム物質(たいていは、管状形態で)を形成する。

【0048】本発明のフィルム(単層又は多層のどちらでも)を製造するのに周知の二工程“ダブルバブル”法又はインフレート法を使用することができる。この方法

の1つの具体例は、パールケ氏の米国特許第34556044号に記載されている。このパールケ氏のダブルバブル法では、一次管状体が形成され、冷却され、再加熱され、そして管状体は、長手方向に離置されたニップロールを異なる速度で操作することによって機械方向(“MD”)で、また管状体の内部を空気で膨張させることによって横方向(“TD”)で同時に延伸される。好適な延伸比は約2～約6であるが、約3～約5の比率が好ましい。本発明の多層熱収縮性耐破壊性二軸延伸熱可塑性フィルムは、公知技術によって、例えばカナダ特許982923号に記載されるように少なくともコア層並びにコア層の両側にある第一及び第二外層を共押出して一次管状体を形成することによって一次管状体に形成されることができる。別法として、複合一次管状体は、被覆積層法によって、例えば第一外部管状層を押し出ししかる後に第一外部管状層及びコア層の外面にコア及び第二外部管状層を逐次被覆することによって形成することができる。もう1つの別法として、第一外層及びコア外層自体を共押出し、しかる後にコア層の反対側の面に第二外層を被覆させることによって形成することもできる。被覆積層の操作は、米国特許第3741253号に記載されている。更に他の別法として、周知のスロット流延法によって少なくとも三層のフィルムを1つのシートとして形成することもできる。

【0049】本発明のフィルム(単層及び多層の両方)を製造するのに好ましい方法は、上記のパールケ氏の米国特許に記載される態様で一次管状体を共押出し次いで二軸延伸させることである。下記の実施例2～5の多層フィルムでは、3つの層がすべて共押出されそしてその一次管状体が冷却された。次いで、それは、二軸配向のために延伸温度に再加熱された。

【0050】本発明の実施に必須ではないけれども、乱用及び/又は破壊抵抗性並びに他の物理的特性の向上を

得るために本発明の単層フィルム具体例を又は多層具体例の1つ以上の層を架橋させるのが望ましい場合がある。これは、例えば、高エネルギー電子、紫外線、X線、 $\beta$ -粒子等を使用する照射によって達成することができる。照射源は、約150キロボルト～約6メガボルトの範囲内で作動しそして所望の投与量を供給することができる出力を持つ任意の電子ビーム発生器であってよい。電圧は、例えば1～6百万ボルト又はそれ以上若しくはそれ以下であってよい適当なレベルに調節することができる。当業者には、フィルムを照射するための多くの装置が知られている。照射は、通常、約20MRまで典型的には約1MR～約20MRの線量で実施され、そして好ましい線量範囲は約2MR～約12MRである。照射は室温で都合よく実施することができるが、それよりも高い及び低い温度例えば0℃、～60℃を使用することができる。

【0051】プロセスとして、照射は、第一外層のような単一基体層に、そしてもしも一次多層フィルムを被覆積層法によって形成した場合には二軸延伸前に適用することができる。この種の照射式架橋は、例えば、上記のブラックス氏外の米国特許第3741253号に記載されている。別法として、もしもフィルム全体を同時に共押出する場合には、多層フィルム全体を照射するのが好ましい場合があり、そして最大限の効率を得るためにはこれは例えばラシグ氏外の米国特許第4737391号に記載されるように約8MRよりも低い線量レベルで二軸延伸後に行われるべきである。

【0052】また、架橋は、当業者には周知のように、ペルオキシドの使用によって化学的に実施することもできる。架橋についての一般的な説明は、1966年にジョン・ウィリー・アンド・サンズ・インコーポレーテッドによって発行された“Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Plastics, Resins, Rubbers, Fibers”の第4巻の第331～414頁に見出すことができる。

【0053】特に記していなければ、本発明で使用する樹脂は一般にはベレット形態で市場で入手でき、そして斯界で一般に認識されているようにタンブラー、ミキサー又はブレンダーを含めて市場で入手可能な装置を使用して周知の方法によって溶融混合又は機械的混合させることができる。また、所望ならば、加工助剤、スリップ剤、粘着防止剤、顔料及びそれらの混合物のような周知の添加剤を押出前に混合によってフィルム中に配合させることができる。樹脂及び任意の添加剤は押出機（一般には層当たり1つの押出機）に導入され、そこで樹脂は加熱によって溶融可塑化され次いで管状体の形成のために押出（又は共押出）ダイに移送される。押出機及びダイの温度は、一般には、加工しようとする特定の樹脂又は樹脂含有混合物に左右され、そして市場で入手可能な樹脂に対する好適な温度範囲は、一般には斯界で知られ

ており、又は樹脂製造業者によって入手可能にされた技術会報誌に提供されている。加工温度は、選択される他のプロセスパラメーターに依存して変動することができる。

【0054】本発明に従った単層フィルムの押出では、押出機バレル及びダイ温度は、加工しようとするエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体の融点と同じ高さであってよい。しかしながら、使用することができる他の樹脂、使用された製造方並びに使用される装置の種類及び他の操作パラメーターのような因子に依存して、様々な変形例が予測されよう。プロセス温度を含めて実際のプロセスパラメーターは、過度の実験をしなくても当業者によって容易に設定されよう。例えば、100%Exact 3033 試料3Aでは、押出機バレル温度範囲は約350～400°Fでありそしてダイ温度は約345～355°Fであったのに対して、100%Tafmer A-0585 試料3では押出機バレル温度範囲は約400～450°Fでありそしてダイ温度は約400°Fであった。

【0055】有益には、本発明の熱収縮性フィルムの好ましい具体例は、n-ヘキサン中において50℃で2時間で重合体5.5重量%の最大抽出分を有する。これについては、以下で更に詳細に説明する。この5.5重量%は、食品を包装する又は調理間に保持するのに使用される製品を除いて、食品に接触する製品で使用するために本発明によって採用される種類のオレフィン共重合体についての所望の最大限n-ヘキサン抽出分を表わす。有益には、上記のような最大限抽出分は、食品を包装する又は調理間に保持するのに使用される製品で使用するのに好適な本発明のフィルムの特に好ましい具体例では2.6%である。上記の最大限抽出分値は、米国食品及び薬品管理官庁によって21CFR 177.1520に記載されるように食品と接触状態で使用することが意図される樹脂の群に対する現在の限界値に相当する。

「Tafmer」製品の製造業者である三井石油化学は、これらの製品は、もしも「Tafmer」がEVA又はある種のポリエチレンとのブレンドのせいぜい40%を占める場合にはこれらの抽出分限界値を満たす（食品と接触するフィルム表面において）と言及している。

【0056】

【実施例】以下の実施例のすべてにおいて、すべてのフィルムは、上記のパールケ氏の米国特許第3456044号に記載されるようなダブル又はインフレーション法によって製造された。例2～5の多層具体例では、3つの層はすべて、同時に共押出され、冷却され次いで二軸配向のために再加熱された。使用されたVLDPEは、上記の「Attane XU 61520.01」又は「Attane XU 4001」（両方とも、米国ミシガン州ミッドランド所在のダウ・ケミカル・カンパニーによって製造販売される）であり、そして約0.912g/cm<sup>3</sup>の密度を有するエチレン/1-オクテン共重合体からなるものであった。E

VAは、10重量%の酢酸ビニル含量を有するユニオン・カーバイド・コーポレーションのタイプ6833であった。

【0057】例1～3で使用した押出-二軸延伸装置は実験室的（小型）の規模であるのに対して、例4及び5で使用した押出装置は工業的寸法（大型の規模）であった。

#### 【0058】例1

例1では、熱収縮性二軸延伸単層フィルムを管状形態で製造する試みにおいて7種の異なる純成分樹脂を使用し、そして実験のうち4つが成功であった。これらの樹脂のうちの4つ、即ち、試料1（Tafmer A-4085）、試料2（Tafmer A-1085）、試料4（エクソン社のExact 3027）、試料5（EVA）及び試料6（ダウ社のタイプ61520.01のVLDPE）は本発明のフィルムとの比較のために含まれた。試料3A（Tafmer A-0585）及び試料3A（Exact 3033）は、本発明のフィルム製造に好適なエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体である。TafmerタイプのA-4085及びA-1085は、従来技術のエチレン/ $\alpha$ -オレフィンブラストマーとして既に記載されたものである。

20

＊

表 I  
単層非照射フィルム

試料 No.

|                                | 単位      | 1                                      | 2                                      | 3A                 | 3B                   | 4                                 | 5                   | 6                        |
|--------------------------------|---------|--|--|--------------------|----------------------|-----------------------------------|---------------------|--------------------------|
| 組 成                            |         | 100% Tafmer A-4085                     | 100% Tafmer A-1085                     | 100% Tafmer A-0585 | 100% Exact 3033      | 100% Exact 3027                   | 100% EVA (UCC-6833) | 100% VLDPE (ダウ 61520.01) |
| 引張強度、<br>MD/TD                 | psi     | 樹脂から<br>フィルムを<br>形成するこ<br>とができな<br>かつた | 樹脂から<br>フィルムを<br>形成するこ<br>とができな<br>かつた | 7318/8691          | 5976/6556            | 樹脂から<br>フィルム<br>を形成で<br>きなかつ<br>た | 7474/11330          | 13258/15463              |
| 破断時の伸び、<br>MD/TD               | %       |  |  | 202/180            | 245/64               |                                   | 190/210             | 235/227                  |
| 収縮率、90℃、<br>MD/TD              | %       |  |  | 68/63              | 30/40 <sup>(1)</sup> |                                   | 30/48               | 18/31                    |
| 動的破壊                           | cmkg/ミル |  |  | 11.5               | 38.2                 |                                   | 2.47                | 2.90                     |
| 熱湯破壊<br>(金属/木材<br>テープ、95<br>℃) | 秒       |  |  | (1)                | 10.8/74+             |                                   | 33.6/120+           | 120+/120+                |
| 曇り度                            | %       |  |  | 4.3                | 1.5                  |                                   | 1.7                 | 2.8                      |
| 光 沢                            | H.U.    |  |  | 77.4               | 86.6                 |                                   | 89.2                | 87.8                     |

(1) 67℃で溶融

(2) この値は、Exact 3033（例えば、試料8b及び16A）についての他の収縮測定値と一致しないので無視されるべきである。

【0062】ここで表Iを説明すると、試料1（100%Tafmer A-4085）、試料2（100%Tafmer A-1085）及び試料4（100%Exact 3027）はフィルム管状体に成形させることができなかったが、しかし試料3A（100%Tafmer A-0585）は顕著な物性を有する熱収縮性二軸延伸フィルムを生成した。これは、試料5（100%EVA-10%酢酸ビニル）及び試料6（100

＊【0059】Exact 3027は、エクソン・ケミカル・カンパニーによって均質メタロセン単一位触媒系を使用し製造されたエチレン-ブテン共重合体である。これは、3.5のメルトインデックス（190℃で2kg）、0.900g/ccの密度、約92℃の単一融点及び約2のMw/Mnを有するとして製造業者によって報告されている。エクソン社は、少なくとも約0.900g/ccの密度を有するExact 物質をVLDPEとして分類している。

10 【0060】フィルムはすべて、上記のバールケ特許に記載される形式と同じ押出-配向系において製造された。一次管状体は扁平幅の内径が2.5インチであり、そして延伸温度への最終加熱は、移動する一次管状体の周囲に同心状に配置された加熱多孔管を経て横方向に流動することによってそれ自体加熱されたエアクションによって行われた。最終管状体は内径約12インチであり、そしてフィルム厚は約2ミルであった。得られた単層フィルムの物性を測定したが、これを表Iに記載する。

20 【0061】

＊ 【表9】

%VLDPE-0.912密度)の熱収縮性二軸延伸フィルムとの比較から明らかであろう。

【0063】より具体的に言えば、たとえTafmer A-4085、Tafmer A-1085 及びTafmer A-0585 樹脂の物性は極めて類似しているとしても、独特の有益な物性（他のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体と比較して）を有する単層熱収縮性二軸延伸フィルムは、Tafmer A-0585 から

だけ製造することができることが予想外にも見い出された。例えば、その引張強度及び伸び特性は工業的に受け入れできるレベルにあり、しかもその収縮性は100% EVAのものをはるかに越えている。このことは極めて驚くべきことであった。何故ならば、EVAは、広く使用されているエチレン共重合体の最高二軸収縮性を提供すると一般に認識されているからである。その上、100%Tafmer A-0585 試料3Aの動的破壊抵抗性は、予想外にも、100%VLDPE試料6よりも数倍高かった。このことは、それらの樹脂の物性の比較からは予測されず、特にこの一般的種類の従来技術のポリエチレンフィルムは当業者にはエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体基材熱収縮性二軸延伸フィルムの最高強度特性を提供すると認識されているので予測されないことであった。試料3Aは、少なくとも約1.0cmkg/ミルの破壊強度を有する好ましい単層具体例を例示するものである。しかしながら、100%Tafmer A-0585 フィルムは、その比較的低い融点(67°C)の故に、そのフィルムが熱湯との接触によって熱収縮されるところの系には適していないことに留意されたい。また、その光学的特性は、

従来技術のフィルム試料5及び6よりも幾分劣る。  
【0064】熱収縮性二軸延伸単層フィルムがTafmer A-0585 から製造できるがしかしTafmer A-4085 又はTafmer A-1085 或いはExact 3027からは製造できない理由は、メルトインデックスそして場合によってはMw及びMnにおける上記の差異であると考えられる。従来技術のVLDPEと比較して、著しく高い収縮値及び動的破壊値は、密度、融点、Mw/Mn、そして場合によってMw及びMnの差異によると考えられる。最後にEVA試料フィルム5と比較して、本発明のフィルム試料3の

ずっと高い収縮性能は、その大きい弾性によると一部分考えられる。  
【0065】試料3B(Exact 3033)は、Tafmer A-4085 試料1のような従来技術のエラストマーエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体と比較して予想外に優れた特性を有するもう1つのエチレン重合体である。即ち、それは、ある種の顕著な物性を有する熱収縮性二軸延伸フィルムを生成した。例えば、その引張強度及び伸び特性は他の単層試料3A、5及び6よりも幾分劣っていたけれども、その収縮特性は、100%EVA(試料5)に匹敵しそして従来技術の100%VLDPE(試料6)よ

りも実質上良好であった。その上、その38cmkg/ミルの動的破壊抵抗性は、他のフィルムよりもはるかに優秀でありそして本発明のTafmer A-0585 100%フィルム試料3Aよりも3倍以上高かった。結局、後者は、最良の性能を発揮する従来技術のフィルム(VLDPE試料6)の破壊抵抗性の約4倍の抵抗性を有する。これに関して、Exact 3033フィルム試料3Bの光学的特性は、最良の従来技術のフィルム(EVA試料5)に匹敵する。

【0066】表Iでは、本発明の単層フィルムは、酸素バリアーが要求されないような食品例えば鶏のような家禽の収縮包装に使用される従来技術のフィルムよりも予想外な程優秀であることが例示されている。従って、受け入れできる低いn-ヘキサン抽出分と共に、これらのフィルムはかかる最終用途に対して好適である。

#### 【0067】例2

例2では、5つの非照射多層フィルム(試料7~10)を製造したが、それぞれ、2つの同一の外層間に塩化ビニリデン共重合体型コア層をサンドウィッチ状に配置した。すべてのフィルムは、約2.0ミルの全厚を有する熱収縮性二軸延伸型のものであった。片方の外層(管状体から形成した袋の内部で且つ熱シール層になるその内層)は約1.2ミル厚であった。他方の外層(管状体から形成した袋の外部の乱用抵抗性層になるその外層)は約0.6ミル厚であった。例2の目的は、小規模の押出二軸延伸系で製造した酸素バリアーコア層型の三層フィルムの物理的及び光学的特性を比較することであった。これらのフィルムでは、外層は、本発明に従ったエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体を含むブレンド(試料8~10)から形成され、そして従来技術の工業的に使用されるVLDPE-EVAブレンド(試料7)が対照として使用された。

【0068】フィルムはすべて、パールケ特許に記載されると同じ一般的形式の小規模の配向系で製造された。押出機のパレル及びダイ温度は約320~330°Cであった。一次管状体は約4 1/8インチ内径であり、そして最終二軸延伸管状体は約19インチ内径であった。得られた非照射三層フィルムの物理的及び光学的特性を測定したが、これを表Jに記載する。

#### 【0069】

【表10】



表 J  
三層フィルム<sup>(2)</sup>-非照射及び小規模

試料 No.

|                             | 単位      | 7  | 8A                                   | 8B                            | 9  | 10   |
|-----------------------------|---------|--|--------------------------------------|-------------------------------|--|--|
| 外部層の組成 <sup>(1)</sup>       | 重量      | 70.6%<br>Dow 4001、<br>VLDPE<br>25.0% EVA | 69.1% Tafmer<br>A-0585、<br>22.5% EVA | 70% Exact<br>3033、<br>25% EVA | 40% Tafmer<br>A-0585、<br>33% Exact<br>3033、<br>23% EVA | 55% Exact<br>3033、<br>40% Tafmer<br>A-0585 |
| 引張強度、<br>MD/TD              | psi     | 12430/12228                              | 15592/12075                          | 16465/12006                   | 11640/12102  | 15505/10223                                |
| 破断時の伸び、<br>MD/TD            | %       | 173/184                                  | 180/256                              | 133/147                       | 206/208  | 178/220                                    |
| 収縮率、90℃、<br>MD/TD           | %       | 23/33                                    | 56/52                                | 45/46                         | 44/46  | 53/48                                      |
| 収縮力、90℃、<br>MD/TD           | g/ミル    | 131/178                                  | 80/60                                | 147/128                       | 123/109  | 146/80                                     |
| 動的破壊                        | cmkg/ミル | 2.5                                      | 8.0                                  | 6.1                           | 4.7  | 7.9  |
| 熱湯破壊<br>(木材/金属<br>プローブ、95℃) | 秒       | 19.8/-                                   | 4.8/1.5                              | 12.6/1.4                      | 6.9/2.4  | 115+/2.2                                   |
| 熱安定性                        | %       | 8.6                                      | 5.7                                  | 2.4                           | 2.2  | 2.4  |
| 光沢                          | H.U.    | 70.8                                     | 72.1                                 | 90.2                          | 92.4   | 90.9                                       |

(1) 100%と報告される合計との差が加工助剤である。

(2) 酸素バリアーコア層は、85%の塩化ビニリデン-アクリル酸メチル共重合体と15%の塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体とのブレンドである。

【0070】表Jを要約すると、試料8A、8B、9及び10が本発明の具体例であり、そして照射後に生赤肉や加工肉の包装に袋形態で使用される熱収縮性二軸延伸フィルムである試料7と比較することができる。これらは約70%のタイプ4001のVLDPEを含有するので、試料8A(69.1%Tafmer A-0585)試料8B(70%Exact 3033)は対照試料7と直接比較することができる。何故ならば、各場合に、組成物の残部は主としてEVAと低い百分率の加工助剤であるからである。本発明の試料8A及び8Bの両方とも、従来技術の試料7よりも実質上高いMD引張強度を有しそして両方の方向において収縮した。その上、試料8A及び8Bの動的破壊抵抗性は、従来技術のVLDPE試料7よりも数倍高かった。これは驚くべきことであった。と云うのは、先に記載したように、従来技術のVLDPEは、従来技術の多層酸素バリアー型フィルムのエチレン/α-オレフィン共重合体内層及び外層に対して最高の破壊抵抗性を提供することが知られているからである。70%Exact 3033試料8Bの光学的特性は70%VLDPE対照試料7よりもはるかに優秀であるのに対して、試料8Aの熱湯破壊値は低いTafmer A-0585 融点の故に比較的低かった。しかしながら、Exact 3033及びTafmer A-0585を混合することによってはるかに優れた結果が得られた(これについては以下で説明する)。70%Exact 3033試料8Bの光学的特性は70%VLDPE対照試料7よりもはるかに優秀であるのに対して、69%Tafmer A-0585 フィルム試料8Aの光学的特性は従来技術の試料7よりも僅かに良好であった。これらの改善は、密度、M

w/Mn、場合によってはMw及びMn、融点並びにヤングモジュラスの差異に関係すると考えられる。

【0071】試料9(40%Tafmer A-0585、33%Exact 3033及び23%EVA)及び試料10(55%Exact 0633及び40%Tafmer A-0585)は、本発明のエチレン/α-オレフィン共重合体をEVAのような少なくとも1種の他の成分との二成分ブレンドか又は三成分ブレンドのどちらかにおいて混合することによって物性を調整することができることを例示するものである。

【0072】特に、例9は、69%Tafmer A-0585 試料8AのいくらかをExact 3033で置き換えることによって69%Tafmer A-0585 試料8Aと比較して高い収縮力、熱湯破壊値及び優秀な光学的特性を提供する。しかしながら、引張強度、収縮値及び動的破壊値は、この置換によって幾分低くされる。試料10は、二成分ブレンドが表1の本発明の具体例のすべてのうち最良のバランスを提供する。従って、本発明の1つの好ましい具体例では、上記のTafmer A-0585 エチレン/α-オレフィン共重合体及びメタロセン単一位点触媒-Exact 3033によって製造されたもう1つのエチレン/α-オレフィン共重合体を含むブレンドの使用が包含される。

【0073】表Jによれば、小規模の装置で製造した非照射多層フィルムに関しては、本発明のエチレン/α-オレフィン共重合体を内層及び外層に配置した三層酸素バリアーコア型は、生赤肉や加工肉の収縮包装に現在使用されている匹敵する従来技術のフィルムよりもある種の物性の面で優れていることが示されている。これらの本発明のフィルムの他の物性は工業的に受け入れ可能で

あるので、それらもこれらの最終用途に好適である。もちろん、これは、もしもフィルムが食品との直接接触用に意図されているならば、それはn-ヘキサン抽出分限界値を満足させるものと仮定する。例3に関連して以下で詳細に説明するように、非照射TafmerA-0585とExact 3033とのブレンド試料10の物性は、その照射した対応物よりも実際に優れている。従って、排気した包装体をクリップすることによってシールするような又は試料10の内層熱シール温度範囲が十分であるような幾つかの最終用途では、照射を回避することができる。

#### 【0074】例3

例3では、5つの照射多層フィルム（試料11～14）を製造したが、それぞれ、2つの同一の外層間に塩化ビニリデン共重合体型酸素バリアーコア層をサンドウィッチ状に配置した。すべてのフィルムは、約2.0ミルの全厚を有する熱収縮性二軸延伸型のものであった。熱シール外層は約1.2ミル厚であり、そして乱用抵抗性外\*

\*層は約0.6ミル厚であった。

【0075】例3の目的は、酸素バリアーコア層型の照射三層フィルムの物理的及び光学的特性を比較することであった。これらのフィルムでは、外層は、本発明に従ったエチレン/α-オレフィン共重合体を含むブレンド（試料12～14）から形成され、そして従来技術の工業的に使用されるVLDPE-EVAブレンド（試料11）が対照として使用された。

【0076】試料11～14の各々を製造するのに同じ小規模の押出-配向系を使用した。それは例2で使った系と同じであった。ラスチック氏外の米国特許第4737391号に記載される態様で二軸延伸フィルムを約4MRまで照射した（配向後に）。得られた照射三層フィルムの物理的及び光化学的特性を測定したが、これを表Kに記載する。

#### 【0077】

#### 【表11】

表 K  
三層フィルム<sup>(2)</sup>-照射<sup>(3)</sup>及び小規模  
試料 No.

|                             | 単 位     | 11                                      | 12   | 13   | 14                                   | 14A                           |
|-----------------------------|---------|---|--|--|--------------------------------------|-------------------------------|
| 外部層の組成 <sup>(1)</sup>       | 重量      | 70.6%<br>Dow 4001<br>VLDPE<br>25.0% EVA | 40% Tafmer<br>A-0585,<br>33% Exact<br>3033,<br>23% EVA | 55% Exact<br>3033,<br>40% Tafmer<br>A-0585 | 69.1% Tafmer<br>A-0585,<br>22.5% EVA | 70% Exact<br>3033,<br>25% EVA |
| 引張強度、<br>MD/TD              | psi     | 13070/13035                             | 14233/12085  | 15210/12725                                | 15223/12182                          | 19125/16545                   |
| 破断時の伸び、<br>MD/TD            | %       | 185/202                                 | 174/212  | 159/202                                    | 161/301                              | 144/155                       |
| 収縮率、90°C、MD/TD              | %       | 22/32                                   | 40/42  | 49/44                                      | 61/46                                | 44/45                         |
| 収縮力、90°C、<br>MD/TD          | g/ミル    | 111/173                                 | 131/109  | 149/96                                     | 85/31                                | 173/136                       |
| 動的破壊                        | cmkg/ミル | 2.62                                    | 3.48   | 4.23                                       | 5.48                                 | 3.95                          |
| 熱湯破壊<br>(木材/金属<br>フロー、95°C) | 秒       | 120+/20.4                               | 120+/101   | 120+/120+                                  | - - - -                              | 120+/120+                     |
| 曇り度                         | %       | 7.9                                     | 3.0  | 3.4  | 3.5                                  | 2.1                           |
| 光沢                          | H.U.    | 73.2                                    | 85.0   | 83.6                                       | 82.1                                 | 91.2                          |

(1) 100%と報告される合計との差が加工助剤である。

(2) 酸素バリアーコア層は、85%の塩化ビニリデン-アクリル酸メチル共重合体と15%の塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体とのブレンドである。

(3) 照射線量は4MRである。

【0078】表Kを要約すると、試料13～14が本発明の具体例であり、そして生赤肉や加工肉の包装に袋形態で使用される照射済み熱収縮性二軸延伸フィルムである試料11と比較することができる。対照試料11は約70%のタイプ4001のVLDPEを含有するので、試料14A（Tafmer A-0585）及び試料14B（Exact 3033）を直接比較することができる。何故ならば、各場合に、組成物の残部は主としてEVAと低い百分率の加工助剤であるからである。試料14A及び14Bは実質上高い引張強度（14AはMDでのみ）を有しそして両方の方向において収縮した。その上、試料14A及び1

4Bの両方の動的破壊抵抗性は、対照試料11よりも実質上高かった。最後に、試料14A及び14Bの両方の光学的特性は、対照試料11よりも優秀であった。

【0079】試料14A及び14Bは、三層を有する照射二軸延伸フィルムからなる本発明の好ましい具体例を例示するものである。それは、塩化ビニリデン-アクリル酸メチル共重合体酸素バリアーコア層と、該バリアーコア層の両側にある外層とを含む。外層はそれぞれ、選定したエチレン/α-オレフィン共重合体約65～75%とエチレン-酢酸ビニル共重合体約20～30%とのブレンドからなる。フィルムは、少なくとも約3cmk

g/ミルの動的破壊強度を有するのが好ましい。

【0080】また、対照試料11に勝る改善は、本発明のTafmer A-0585 エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体の一部分の代わりに異なるエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体(Exact 3033)を使用して三成分ブレンド(試料12)を形成することによっても、又は内層及び外層にExact 3033とTafmer A-0585 との二成分ブレンドを使用することによっても達成される。しかしながら、同じ組成を有する非照射試料10との物性の比較(表J)は、照射フィルムの特性が劣るので、内層の熱シール範囲を広げ且つ熱湯破壊抵抗性を向上させるために必要に応じてのみ照射を使用するべきであることを示している。

【0081】対照例である従来技術のフィルムは生赤肉や加工肉の収縮包装に工業的に使用されそして本発明のフィルム試料はこの従来技術のフィルムと比較してある種の向上した物性を有しそして残りの物性は工業的に受け入れ可能であるので、本発明のこれらのフィルム具体例は同じ最終用途に対して好適である。

#### 【0082】例4

例4では、5つの非照射二軸延伸熱収縮性多層フィルム(試料15~18)を製造したが、それぞれ、2つの同一の外層間に塩化ビニリデン共重合体酸素バリアーコア層をサンドウィッチ状に配置した。すべてのフィルムは、約2.0ミルの全厚を有する熱収縮性二軸延伸型の\*

表 L

三層フィルム<sup>(2)</sup> - 非照射及び大規模  
試料 No.

|                       | 単 位     | 15                                      | 16A              | 16B                                      | 17                        | 18         |
|-----------------------|---------|---|------------------|--|---------------------------|------------|
| 外部層の組成 <sup>(1)</sup> | 重 量     | 69.1% VLDPE <sup>(4)</sup><br>22.5% EVA | 91.6% Exact 3033 | 56.0% Exact 3033,<br>40.0% Tafmer A-0585 | 100% VLDPE <sup>(4)</sup> | 100% EVA   |
| フィルム厚                 | ミル      | 2.07                                    | 2.35             | 2.62                                     | 2.5                       | 2.10       |
| 引張強度、MD/TD            | psi     | 16068/14508                             | 16075/17340      | 15130/14685                              | 14498/15475               | 9384/11338 |
| 破断時の伸び、MD/TD          | %       | 215/200                                 | 236/171          | 267/208                                  | 138/174                   | 134/158    |
| 収縮率、90℃、MD/TD         | %       | 28/39                                   | 53/59            | 57/60                                    | 24/36                     | 40/50      |
| 収縮力、90℃、MD/TD         | g/ミル    | 150/195                                 | 153/203          | 143/152                                  | ----                      | 143/145    |
| 動的破壊                  | cmkg/ミル | 2.13                                    | 4.76, 5.54       | 7.23, 8.36                               | 3.27                      | 1.71       |
| 熱湯破壊 (木炭/金属プローブ、95℃)  | 秒       | 120+/50.4                               | 87.6/12.6        | 18.6/6.4                                 | 27.0                      | 120+       |
| 曇り度                   | %       | 6.4                                     | 4.4              | 3.9                                      | 2.8                       | 4.5        |
| 光沢                    | H.U.    | 74.7                                    | 88.2             | 84.6                                     | 90.9                      | 82.0       |
| 引張強度、MD/TD            | g/ミル    | 27/33                                   | 64/41            | 61/51                                    | ----                      | ----       |

(1) 100%と報告される合計との差が加工助剤である。

(2) 酸素バリアーコア層は、85%の塩化ビニリデン-アクリル酸メチル共重合体と15%の塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体とのブレンドである。

(3) ダウ社のタイプXU 61520.01 VLDPE

(4) ダウ社のタイプ4001 VLDPE

【0086】ここで表Lを説明すると、試料16A(91.6%Exact 3033)及び試料16B(56.0%Exact 3033-40.0%Tafmer A-0585)が本発明の具体例であるのに対して、試料15(69%VLDPE-2

\*ものであった。熱シール外層は約1.2ミル厚であり、そして乱用抵抗性外層は約0.6ミル厚であった。試料15(ダウ社のタイプXU 61520.01 VLDPE-EVAブレンド外層)、試料17(ダウ社の100%タイプ4001 VLDPE外層)及び試料18(100%EVA外層)は、肉の包装に照射形態で工業的に使用されるフィルム組成物である。試料16A(91.6%Exact 3033)及び試料16B(Exact 3033とTafmer A-0585 とのブレンド)が本発明の具体例である。

【0083】上記のバールケ特許型の大規模な押出二軸延伸系を使用して試料15~18を製造した。一次管状体は扁平幅の内径が2.5インチであり、これに対して最終の二軸延伸管状体の扁平幅は約10インチ内径であった。延伸温度への最終加熱は、移動する一次管状体の周囲に同心状に配置された加熱多孔管を経て横方向に流動することによってそれ自体加熱されたエアクションによって行われた。

【0084】例4の目的は、大規模工業型押出二軸延伸系で製造した酸素バリアーコア層型の非照射三層フィルムの物理的及び光学的特性を比較することであった。得られた非照射三層フィルムの物理的及び光化学的特性を測定したが、これを表Lに記載する。

【0085】

【表12】

2.5%EVA)、試料17(100%VLDPE)及び試料18(100%EVA)は従来技術のフィルムである。本発明の具体例である試料16Aは内層及び外層において91.6%Exact 3033を有するので、それは、

100%EVA及び100%VLDPEの従来技術のフィルムと比較することができる。試料16Aの全引張強度は、最高の従来技術のフィルムのそれよりも有意に高い。その上、両方向における試料16Aの収縮率は、最高熱収縮性の従来技術のフィルム(EVA試料18)よりも有意に高い。試料16A(91.6%Exact 3033)の動的破壊抵抗性は、従来技術のフィルム(VLDPE試料17)のそれよりも実質上高い。

【0087】試料16Bは、メタロセン単一位点触媒系によって製造された本発明のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体と本発明のもう1つのエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体との二成分ブレンドを内層及び外層において使用することによって匹敵する従来技術のフィルムに勝る物性のある種の改善を得ることができることを例示するものである。特に、試料16Bは、両方向における最高の収縮率、並びにこの試験系列におけるすべてのフィルム試料のうち最高の動的破壊抵抗値を有する。その光学的特性は、この面から見て最良の従来技術のフィルム(試料17)とほぼ同じ程度良好であった。

#### 【0088】例5

例5では、7つの照射多層フィルム(試料19~23)を製造したが、それぞれ、2つの同一の外層間に塩化ビニリデン共重合体型酸素バリアーコア層をサンドウィッチ状に配置した。すべてのフィルムの全厚さは約2.0

ミルであり、熱収縮性外層の厚さは約1.2ミルであり、そして乱用抵抗性外層は約0.6ミル厚であった。試料19(ダウ社のタイプXU61520.01 VLDPE-EVAブレンド外層)及び試料23A(100%EVA外層)は肉の包装に工業的に使用されるもので、対照フィルムである。試料20A及び20B、21、22並びに23BはTafmer A-0585、Exact 3033又は両者を含有する外層であって、本発明の具体例である。すべてのフィルムは、先に記載したラスティグ氏外の米国特許に記載される態様で約4MRまで後照射された。

【0089】例5では、例4で使用したと同じ大規模な押出-二軸延伸系を使用した。即ち、一次管状体の内径は2インチであり、そして二軸延伸管状体の直径は約10インチであった。

【0090】例5の目的は、本発明の具体例の物理的及び光学的特性を、肉の収縮包装に工業的に使用される酸素バリアーコア層型の従来技術の照射三層フィルム(この場合に、フィルムは大規模な工業型押出-二軸延伸系で製造された)と比較することであった。得られた照射三層フィルムの物理的及び光化学的特性を測定したが、これを表に記載する。

【0091】

【表13】

表 M  
三層フィルム - 照射(1)及び大規模  
試料 NO.

|                          | 単位   | 19                                    | 20A                           | 20B                            | 21                                   | 22  | 23A              | 23B              |
|--------------------------|------|---------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|---|------------------|------------------|
| 外部層の組成                   | 重量   | 69.1% VLDPE <sup>m</sup><br>21.5% EVA | 70% Tafmer A-0585,<br>25% EVA | 69.1% Exact 3033,<br>22.5% EVA | 55% Exact 3033,<br>40% Tafmer A-0585 | 40% Tafmer A-0585, 33%<br>Exact 3033, 23% EVA | 100% EVA<br>6833 | 91.6% Exact 3033 |
| 引張強度、<br>MD/TD           | psi  | —                                     | 10088/11380                   | 17648/16565                    | 9627/7688                            | 9627/7688                                     | 10000/12000      | —                |
| 破断時の伸び、<br>MD/TD         | %    | —                                     | 177/196                       | 171/133                        | 191/146                              | 191/146                                       | 132/192          | —                |
| 収縮率、90°C、<br>MD/TD       | %    | 26/35                                 | 38/59                         | 46/52                          | 57/58                                | 57/58   | 33/46            | 57/57            |
| 動的破壊<br>cm/kg/シル         | 秒    | 2.4                                   | 3.3                           | 2.6                            | 3.1                                  | 3.1   | 2.1              | 3.6              |
| 熱湯破壊<br>(金属プローブ<br>90°C) |      | —                                     | 3.6                           | 16.8                           | 4.2                                  | 4.2   | —                | —                |
| 曇り度                      | %    | 6.9                                   | 9.6                           | 3.7                            | 9.3                                  | 9.3   | 6.8              | 9.7              |
| 光沢                       | H.U. | 81.8                                  | 68.9                          | 84.7                           | 64.6                                 | 64.6  | 76.6             | 70.8             |

(1) すべてのフィルムが 4 MR で照射された。

(2) ダウ XU 61520.01 タイプ VLDPE

【0092】ここで表Mを説明すると、本発明のフィルム試料20A及び20Bは対照試料19と比較することができる。何故ならば、各々は約70%のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体を有するからである。各場合において、組成物の残部は主としてEVAと低い百分率の加

工助剤である。引張強度に関して言えば、試料20B(69.1%Exact 3033)は極めて高い値を有する。本発明の試料20A(70%Tafmer A-0585)の引張強度は、Exact 3033フィルム試料20Bよりもかなり低い。しかし工業的に使用される100%EVA内-外層

フィルム試料23Aとはほぼ同じである。本発明のTafmer A-0585 試料20Aの動的破壊強度は、従来技術のVLDPE試料19又は本発明のExact 3033試料20Bよりもかなり高い。光学的特性の面では、本発明の69%Exact 3033試料20Bは従来技術のフィルムのすべてよりも実質上優れているのに対して、本発明の70%Tafmer A-0585 試料20Aは幾分劣っていた。

【0093】収縮性に関して言えば、本発明のフィルム試料20A及び20Bは、公知のVLDPE試料フィルム19よりもはるかに優れ、そして実際に100%EVA内-外層フィルム試料23Aよりも優れている。先に説明したように、これは驚くべきことであった。何故ならば、EVAは、工業的に使用されているエチレン共重合体内層及び外層型酸素バリアー多層フィルムのうち最高収縮率を提供すると斯界で知られているからである。試料20Aは、フィルムが機械方向及び横方向の両方において90℃で少なくとも55%収縮するような本発明の好ましい具体例を例示するものである。

【0094】また、表Mは、本発明のフィルム試料23B(91.6%Exact 3033)がある面においては100%EVA試料23A並びに上記の従来技術のVLDPE試料19よりも優れていることを例示する。例えば、その収縮性(両方の方向において)及び動的破壊は、表Mの従来技術のフィルムの両方よりも優れている。しかしながら、その光学的特性は幾分劣る。

【0095】本発明のフィルム試料21(55%Exact 3033及び40%Tafmer A-0585)は、メタロセン単一位触媒系によって製造されたもの(Exact 3033)を含めて本発明の2種のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体のブレンドが内層及び外層において、最良の機能を有する匹敵する従来技術のフィルム(100%EVA試料23A)よりも実質上高い収縮率を提供することを例示するものである。

【0096】本発明の具体例であるフィルム試料22は、40%Tafmer A-0585、33%Exact 3033及び23%EVAの三成分ブレンドがある種の向上した物性を提供することを例示するものである。例えば、その収縮率(両方の方向において)は、最良の機能を有する従来技術のフィルム(100%EVA試料23)よりも実質上高い。また、その動的破壊強度は、最良の機能を有する従来技術のフィルム(69.1%公知VLDPEの試料19)よりも実質上高い。しかしながら、その光学的特性は幾分劣る。

【0097】対照フィルムは生赤肉や加工肉の包装に商業的に使用されておりそして表Mの本発明の具体例はある種の物性の面で優れておりしかも残りの物性に関して商業的に受け入れ可能であるので、後者も、もしもそれらがn-ヘキセン抽出分限界値を満たすならば同じ最終用途に対して好適である。

【0098】公知のVLDPEから製造したフィルムと

の例2~5の比較では、前者のフィルムの密度は約0.912g/cm<sup>3</sup>であった。それよりも低い密度のVLDPE物質も市場で入手可能であり、そしてそれは、同じ $\alpha$ -オレフィン共単量体例えばC<sub>3</sub>から製造されたより高密度のVLDPEよりも比較的高い収縮値を有するフィルムを提供する。この差異の基本的な理由は、低い密度がフィルムの可撓性を向上させることである。しかしながら、この収縮性及び破壊強度特性は、先に記載した本発明の具体例よりも劣る。従って、公知のより低密度のVLDPE物質物質、例えば、約0.910g/cm<sup>3</sup>及びそれ以下のもの(約1.0g/10分程度及びそれ以下のメルトインデックスを有する)は、本発明のフィルムと同等の特性を有するフィルムを製造するのに使用することができない。

【0099】これは、一連の三層フィルム試験において例示された。この試験では、バリアー層は例2~5のフィルム同じであり、そして外層は例2~5の幾つかの試料におけると同じ百分率で公知のVLDPE(およそ70%)及びEVA(25%ユニオン・カーバイド社タイプ6833)を含んでいた。これらの試験の対照フィルムは、例えば上記の例7及び15で使用されたと同じ0.912密度のダウ社のタイプ4001を含んでいた。2種の他の公知VLDPE物質、即ち、0.912g/cm<sup>3</sup>の密度及び1.0g/10分のメルトインデックスを有するダウ社のタイプXU 61512.21及び0.911g/cm<sup>3</sup>の密度及び0.5g/10分のメルトインデックスを有するダウ社のタイプXU 61509.32が使用された。各場合に、共単量体はオクテン-1であった。

#### 【0100】例6

例6では、実験室的規模(小規模)の装置において先に記載の共押出型ダブルバブル法によって4種の非照射熱収縮性多層フィルム試料24~27を製造した。各場合に、一次管状体は扁平幅内径が約3.25インチであり、最終管状体は内径が約13インチであり、そしてフィルム厚さは約2ミルであった。これらのフィルムの物理的及び光学的特性を測定したが、この結果を表Nに要約する。表Nは、試料27(密度0.901の公知VLDPE)が試料24及び25(密度0.912の公知VLDPE)よりも実質上高い熱収縮値を提供することを示している。先に説明したように、これは、より低密度の物質によって提供される高い可撓性のためであった。しかしながら、より低密度のVLDPE試料27も、最高性能の0.912密度VLDPE試料24よりも実質上低い動的破壊強度を有する。0.911密度VLDPE試料26の収縮性及び動的破壊強度特性は、0.912密度VLDPE試料24と実質上同じである。

【0101】

【表14】

表 N  
低密度VLDPE三層フィルム非照射及び小規模  
試料 No. \_\_\_\_\_

|                  | 単位      | 24                                      | 25                                      | 26                                      | 27                                      |
|------------------|---------|---|---|---|---|
| 外部層の組成           | 重量      | 70.6% VLDPE <sup>(1)</sup><br>25.0% EVA | 70.6% VLDPE <sup>(1)</sup><br>25.0% EVA | 70.6% VLDPE <sup>(2)</sup><br>25.0% EVA | 70.6% VLDPE <sup>(3)</sup><br>25.0% EVA |
| 引張強度、<br>MD/TD   | psi     | 12330/12815                             | 13070/13035                             | 13157/12980                             | 11040/12435                             |
| 破断時の伸び、<br>MD/TD | %       | 211/206                                 | 185/202                                 | 191/207                                 | 194/196                                 |
| 収縮率、90°C、MD/TD   | %       | 20/36                                   | 22/32                                   | 20/36                                   | 36/41                                   |
| 動的破壊             | cmkg/ミル | 3.24                                    | 2.62                                    | 3.07                                    | 2.59                                    |
| 曇り度              | %       | 6.5                                     | 7.9                                     | 4.8                                     | 6.5                                     |
| 光沢               | H.U.    | 70.7                                    | 73.2                                    | 79.8                                    | 76.9                                    |

(1) ダウ 4001 タイプ VLDPE (0.912 密度)

(2) ダウ XU 61509.32 タイプ VLDPE (0.911 密度、0.5 MI)

(3) ダウ XU 61512.21 タイプ VLDPE (0.901 密度、1.0 MI)

【0102】表Nの結果は、例2（表J）の結果と定性的に比較することができる。と云うのは、両方の組のフィルム試料が小規模の装置で製造され、同じ0.912密度VLDPE含有外層対照試料と同じタイプの組成を有し、そして非照射であるからである。特に、試料8A（69.1%Tafmer A-0585、22.5%EVA）は、0.912密度VLDPE対照試料7と比較して極めて高い収縮率（56/52%）及び動的破壊強度（8.0 cmkg/ミル）を有する。また、低密度VLDPE対照試料27も、本発明（少なくとも1つの方向において少なくとも50%）よりも実質上低い熱収縮率（36/41%）を有する。また、その動的破壊強度（2.59 cmkg/ミル）は、上記の本発明の試料8Aの僅か約1/3程の高さに過ぎない。

#### 【0103】例7

例7では、大規模（工業型）の系において先に記載の共押出型ダブルバブル法によって3種の非照射熱収縮性フィルム試料28～30を製造した。各場合に、一次管状体は扁平幅内径が約2インチであり、最終二軸延伸管状体は扁平幅が約10インチであり、そしてフィルム厚さは約2ミルであった。これらのフィルムの物理的及び光学的特性を測定したが、この結果を表Oに要約する。表Oは、試料29（密度0.901の公知VLDPE）が試料28（密度0.912の公知VLDPE）又は試料

30（密度0.911の公知VLDPE）よりも実質上高い熱収縮値を提供することを示している。先に説明したように、これは恐らく、より低密度の物質によって提供される高い可撓性のためであった。

【0104】表Oの結果は、例4（表L）の結果と定性的に比較することができる。と云うのは、両方の組の3種のフィルム試料が極めて類似した大規模な装置で製造され、同じ0.912密度VLDPE含有外層対照試料と同じタイプの組成を有し、そして非照射であるからである。特に、本発明のフィルム具体例である試料16A（91.6%Exact 3033）及び試料16B（40%Tafmer A-0585、56%Exact 0633）は、公知の0.912密度VLDPE含有試料15よりもずっと高い破壊強度を有する。従って、本発明のフィルムの匹敵する具体例は、試料30のような0.901密度公知VLDPE含有外層型フィルムよりも実質上高い破壊強度を有すると考えられる。収縮率の面から見れば、本発明の試料16A及び16Bは、この例7の対照試料28とほぼ同じ組成である試料15と比較して極めて高い値を有する。従って、本発明のフィルムの匹敵する具体例は、試料30の32/39%値よりも実質上高い収縮値を有すると考えられる。

【0105】

【表15】

表 0

低密度 VLDPE 三層フィルム非照射及び大規模

試料 No.

|                  | 単 位     | 28                                      | 29                                      | 30                                      |
|------------------|---------|---|---|---|
| 外部層の組成           | 重 量     | 70.6% VLDPE <sup>(1)</sup><br>25.0% EVA | 70.6% VLDPE <sup>(2)</sup><br>25.0% EVA | 70.6% VLDPE <sup>(3)</sup><br>25.0% EVA |
| 引張強度、MD/TD       | psi     | 13758/13633                             | 12765/12298                             | 14053/13595                             |
| 破断時の伸び、<br>MD/TD | %       | 197/221                                 | 209/242                                 | 184/207                                 |
| 収縮率、90℃、MD/TD    | %       | 34/39                                   | 42/44                                   | 32/39                                   |
| 動的破壊             | cmkg/ミル | 2.79                                    | 2.94                                    | 3.18                                    |
| 曇り度              | %       | 5.7                                     | 5.2                                     | 6.4                                     |
| 光 沢              | H.U.    | 79.4                                    | 79.5                                    | 76.5                                    |

(1) ダウ 4001 タイプ VLDPE

(2) ダウ XU 61512.21 タイプ VLDPE (0.901 密度、 1.0 MI)

(3) ダウ XU 61509.32 タイプ VLDPE (0.911 密度、 0.5 MI)

【0106】本発明の具体例を詳細に説明したけれど \* ることが理解されよう。  
も、本発明の精神及び範囲内で多くの変更修正をなし得\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 片内整理番号

F I

技術表示箇所

// B 2 9 K 23:00

B 2 9 L 7:00

9:00



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成11年(1999)5月25日

【公開番号】特開平7-309962  
 【公開日】平成7年(1995)11月28日  
 【年通号数】公開特許公報7-3100  
 【出願番号】特願平6-181930  
 【国際特許分類第6版】

C08J 5/18 CES  
 B29C 55/12  
 61/06  
 B32B 27/32 103  
 C08L 23/08 LCD  
 // B29K 23:00  
 B29L 7:00  
 9:00

## 【F I】

C08J 5/18 CES  
 B29C 55/12  
 61/06  
 B32B 27/32 103  
 C08L 23/08 LCD

## 【手続補正書】

【提出日】平成10年1月19日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 食品包装用袋の製作に使用するのに好適な熱収縮性で耐破壊性の二軸延伸熱可塑性フィルムにおいて、エチレンと4～8個の炭素原子を含有するそれより高級の $\alpha$ -オレフィンとの線状共重合体であって、約0.88～約0.905g/cm<sup>3</sup>の密度、約1.5g/10分を越えないメルトインデックス、約3よりも低い分子量分布比Mw/Mn、約102℃よりも低い融点及び約850kg/cm<sup>2</sup>よりも低いヤングモジュラスを有するものであるポリエチレンを含み、しかも機械方向及び横方向のうちの少なくとも1つにおいて約90℃の温度で少なくとも約45%収縮することからなる二軸延伸熱可塑性フィルム。

【請求項2】 フィルムが多層であり、その1つの層がコアとしての酸素バリアー物質であり、その各側に少なくとも1つの他の層があり、そしてエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が該他の層のうちの少なくとも1つを構成する請求項1記載のフィルム。

【請求項3】 エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が少

なくとも1種の他の熱可塑性重合体と混合される請求項1記載のフィルム。

【請求項4】 他の熱可塑性重合体がもう1つのエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体である請求項1記載のフィルム。

【請求項5】 もう1つのエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、メタロセン単一位触媒系によって製造されたものである請求項4記載のフィルム。

【請求項6】 もう1つのエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、エチレンと4～8個の炭素原子を含有するそれより高級の $\alpha$ -オレフィンとの線状共重合体であって、約0.88～約0.905g/cm<sup>3</sup>の密度、約1.5g/10分を越えないメルトインデックス、約3よりも低い分子量分布比Mw/Mn、約100℃よりも低い融点及び約850kg/cm<sup>2</sup>よりも低いヤングモジュラスを有するものである請求項5記載のフィルム。

【請求項7】 エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体がもう1つのエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体及びエチレン/酢酸ビニル共重合体と混合される請求項3記載のフィルム。

【請求項8】 エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、約0.88g/cm<sup>3</sup>の密度、約0.5g/10分のメルトインデックス、約190,000のMw値、約92,600のMn値、約67℃の融点、約400kg/cm<sup>2</sup>のヤングモジュラス、約11.5cmkg/ミル

の動的破壊値及び約62℃のビカー軟化点を有するブテン共重合体である請求項1記載のフィルム。

【請求項9】 エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、約1.2g/10分のメルトインデックス、約92,600のMw値、約50,000のMn値、約94℃の融点、約773kg/cm<sup>2</sup>のヤングモジュラス及び約75~83℃のビカー軟化点を有するブテン-ヘキセン三元共重合体である請求項1記載のフィルム。

【請求項10】 架橋されている請求項1記載のフィル

ム。

【請求項11】 塩化ビニリデン-アクリル酸メチル共重合体酸素バリアーコア層と、該酸素バリアーコア層の両側にある外層であって、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体約65~75%及びエチレン-酢酸ビニル共重合体約20~30%の混合物からなる外層とを含めて3つの層からなり、しかも機械方向及び横方向の両方において約90℃の温度で少なくとも約5%収縮する請求項8記載のフィルム。